

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 17 MAY 2004

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 26 977.0

Anmeldetag: 12. Juni 2003

Anmelder/Inhaber: Süd-Chemie AG,
80333 München/DE

Erstanmelder: Rainer Seeling,
50189 Elsdorf/DE;
Heinz-Dieter Metzemacher,
50737 Köln/DE.

Bezeichnung: Masterbatche auf der Basis pre-exfolierter
Nanoclays und in ihre Verwendung

IPC: C 08 K, C 08 L

BEST AVAILABLE COPY

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



gls/02.11/P

12. Juni 2003/De/Fi/Wue

5

Rainer Seeling
Brockendorfer Weg 22a
50189 Elsdorf-Grouven

10

Heinz-Dieter Metzemacher
Gloedenstr. 20
50737 Köln

15

Masterbatche auf der Basis pre-exfolierter Nanoclays und in ihre Verwendung

20

Die Erfindung betrifft Masterbatche auf der Basis von organisch interkaliertem Nanoclay, erfindungsgemäße Verwendungen dieser Masterbatche und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

25

Die Möglichkeit einer Eigenschaftsverbesserung von Kunststoffen oder allgemein polymeren Werkstoffen mittels Nanoclays als Füllstoffen ist schon länger bekannt. Als wesentliche Quelle dieser Nanoclays sind dabei wasserquellbare natürliche oder synthetische Schichtsilikate zu nennen. Bei der Quellung im Wasser lösen sich Schichtplättchen im Nano-Bereich ab, wodurch regelrechte Netzwerke entstehen. Polymere oder allgemein langkettige Ionen oder andere geladene Teilchen können in die Zwischenschichten eindringen, was als Interkalation bezeichnet wird.

30

Um die so interkalierten Nanoclays technisch einsetzen zu können, müssen sie unter Einsatz weiterer Quellmittel exfoliiert werden. Bei dieser Exfoliierung geht die ursprüngliche Nahordnung in den Schichtsilikaten verloren. Vollständig exfoliierte Smectite, wie der Montmorillonit als Beispiel eines solchen Schichtsilikats, können Teilchengrößen mit einem sehr hohen Aspektverhältnis von bis zu 1000 ausbilden, erhalten durch Schichten mit ca. 1 nm Durchmesser, ca. 100 nm Weite und 500 - 1000 nm Länge.

Für die Zwecke dieser Anmeldung werden unter dem Begriff Nanoclay immer organisch interkalierte Schichtsilikate verstanden. Dies entspricht dem allgemeinen Verständnis auf diesem Gebiet. Solche Nanoclays sind kommerziell erhältlich. Unter der Bezeichnung „Nanofil“ vertreibt die Südschweizer AG einen Nanoclay auf Montmorillonitbasis. Als Beispiele sind „Nanofil 15“ und „Nanofil 5“ zu nennen, die mit Distearoyldimethyl-ammoniumchlorid organisch interkaliert sind. Ein als „EA 108“ bezeichnetes Produkt der US-amerikanischen Firma Elementis Corp. basiert auf Hectorit.

Für die Verwendung dieser Nanoclays in der kunststoffverarbeitenden Industrie besteht das chemische Problem, daß die natürlichen oder synthetischen Schichtsilikate zunächst organophil gemacht werden müssen, damit sie mit den hydrophoben Kunststoffen verarbeitbar sind. Als ein wesentliches Verfahren für diese organophile Modifizierung der Schichtsilikate hat der Kationenaustausch Bedeutung erlangt. Der Kationenaustausch wird in der wäßrigen Phase mit kationischen Tensiden auf der Basis von Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfonium-Tensiden durchgeführt.

Als ein weiteres Verfahren ist auch die Säureaktivierung bekannt. Hierbei wird z. B. Salzsäure verwendet.

Nanoclays haben als Additive in halogenfreien Flammschutzmitteln Bedeutung erlangt. So wird in der DE-A-199 21 472 eine flammgeschützte Polymerzusammensetzung offenbart, die ein thermoplastisches oder vernetzbares Polymer, Magnesium-, Calcium-, Zink- und/oder Aluminiumhydroxid und/oder deren Dop-

pelhydroxide als halogenfreien Füllstoff und zusätzlich ein organisch interkalier-
tes Schichtsilikat auf der Basis quellfähiger Smectite enthält.

- 5 Nanoclays werden bevorzugt als Additive in halogenfreien Flammenschutzmitteln
eingesetzt, weil sie die Bildung einer stabilen Krustenschicht während der
Verbrennung des Polymers fördern. Die Bildung einer solchen Krustenschicht
verhindert das weitere Entzünden des Polymers, das Zusammenfallen oder Ab-
tropfen des brennenden Polymers, wodurch die Ausbreitung des Feuers verstärkt
werden könnte.
- 10 Bei den Nanoclay-Füllstoffen ist es zur Entfaltung ihrer Wirksamkeit erforderlich,
sie in dem Polymer, in das sie eingebracht werden sollen, zu exfolieren. Es hat
sich im Stand der Technik jedoch gezeigt, daß sich die Anwesenheit der hierfür
benötigten Quellmittel während der Compoundierung vor allem dann als verfahr-
15 renstechnisch problematisch ergibt, wenn organische Lösungsmittel eingesetzt
werden. Auch konventionelle Haftvermittler, wie funktionalisierte Silane, können
herkömmlich nicht eingesetzt werden.
- 20 Im fertigen Polymer zeigte sich bisher als ungünstig, daß bei dem Einsatz von
Nanoclay-Füllstoffen die mechanischen Eigenschaften und die Extrudierfähigkeit
von Polymerzusammensetzungen erheblich leiden. Die Nanoclay-Füllstoffe be-
reiten Schwierigkeiten während der Einarbeitung in die jeweilige Polymerzusam-
mensetzung. Da sie nur schwer zu exfolieren sind, konnten sie bisher auch nur
schwer gleichmäßig über die gesamte Polymerzusammensetzung verteilt werden.
- 25 Dadurch und durch ihre bisher noch hohen Kosten blieb ihr Einsatzgebiet be-
schränkt. Zusätzliche Probleme entstehen im elektrischen Bereich. Insbesondere
in Salzwasser führten Tauchversuche mit 300 V über mehrere Tage zum Ausfall
des Polymers durch Lichtbogenbildung.
- 30 Davon ausgehend lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Nano-
clay-Füllstoffe so bereitzustellen, daß sie gleichmäßig in unterschiedlichen poly-
meren Werkstoffen zu verteilen sind, deren Eigenschaften verbessern und den

Einsatz von Nanoclay-Füllstoffen neuen Anwendungsgebieten zuzuführen, unter Reduzierung der für ihre Verwendung aufzubringenden Kosten und damit Erhöhung ihrer Wirtschaftlichkeit.

- 5 Gelöst wird diese Aufgabe durch einen pulverförmigen Masterbatch, der ein Nanoclay aus einem quellfähigen anorganischen Schichtmaterial aufweist, das mit einem pre-exfolierenden Additiv oder einer Additivmischung modifiziert worden ist.
- 10 Der Begriff Masterbatch ist in der Chemie an sich bekannt und bezeichnet eine Vormischung, die zunächst angefertigt und dann in einem Produktionsprozeß oder Verfahrensablauf eingesetzt wird. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich gezeigt, daß die im Stand der Technik bekannten Nachteile vermieden werden können, wenn zunächst der pulverförmige Masterbatch hergestellt und als
- 15 eine vorbereitete Einheit in einem Polymer oder einer Polymerzusammensetzung, was auch ein Kunststoff sein kann, als Füllstoff zur Modifizierung der Eigenschaften eingesetzt wird.

- 20 Das im Masterbatch enthaltene Nanoclay weist eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 1000 µm, bevorzugt von 0,1 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 1 bis 15 µm und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 10 µm auf.

- 25 Das Nanoclay kann gemahlenes Nanoclay enthalten oder vollständig gemahlen sein. Das Mahlen als solches ist ein bekannter Verarbeitungsprozeß, der einen hohen Durchsatz ermöglicht und damit hohe Ausbeuten an gemahlenem Nanoclay zur Verfügung stellt. An das Mahlen selbst sind keine besonderen Anforderungen zu stellen. Es kann mittels Jet-Mühle, Kugelmühle, insbesondere aber durch eine Schwingmühle, Walzenmühle, Schlagmühle, Schlagprallmühle, Reibmühle oder Stifmühle erfolgen.

- 30 Gemahlenes Nanoclay, bei dem die mittlere Teilchengröße unter die Teilchengröße der im Handel erhältlichen Nanoclays gesenkt wird, ist insbesondere dann von

großem Vorteil, wenn dadurch ein Masterbatch hergestellt wird, der zusammen mit halogenfreien Füllstoffen in Polymerzusammensetzungen für die Verwendung als Flammenschutzmittel dient. Obwohl die Nanoclays dann auf eine mittlere Teilchengröße reduziert worden sind, von der an sich angenommen werden muß, daß sie keine gewünschte Wirkung mehr erzielen, läßt sich erstaunlicherweise bei Einsatz eines solchen Masterbatches dennoch feststellen, daß die mechanischen sowohl als auch die Verarbeitungseigenschaften der Polymerzusammensetzung deutlich verbessert werden.

Diese Verbesserung der mechanischen und der Verarbeitungseigenschaften ermöglicht eine höhere Beladung der Polymerzusammensetzung mit flammhemmendem, vorzugsweise halogenfreiem Füllstoff bei gleichbleibenden mechanischen Eigenschaften und gleichbleibender Verarbeitungsqualität.

Auf der anderen Seite kann aber auch eine geringere Beladung mit dem flammhemmenden Füllstoff bevorzugt werden, um dadurch die mechanischen Eigenschaften und die Verarbeitungsqualität noch zu verbessern, ohne gleichzeitig eine Verschlechterung der flammhemmenden Eigenschaften der Polymerzusammensetzungen zu bewirken. Auf die erfindungsgemäße Verwendung des pulverförmigen Masterbatches für die flammhemmende Ausrüstung von Polymeren bzw. Polymerzusammensetzungen wird weiter unten noch eingegangen.

Vorzugsweise ist das anorganische Schichtmaterial ausgewählt aus natürlichen oder synthetischen Schichtsilikaten. Als solche Schichtsilikate sind insbesondere die Smectite, zu denen der Montmorillonit, Hektorit, Saponit und Beidellit gehören, zu nennen. Auch Bentonit kann eingesetzt werden.

In dem erfindungsgemäßen Masterbatch kann zusätzlich zumindest ein Additiv enthalten sein, das ausgewählt ist aus der Gruppe der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren und ihrer Salze, der Fettsäurederivate, der Polymerfettsäuren, der Siloxanderivate, oder deren Mischungen.

Die insgesamt hier genannten Additive dienen der Verbesserung der Exfolierung des Nanoclays, wobei die genannten Fettsäuren und Fettsäurederivate den besonderen Vorteil haben, daß sie die beste chemische Verträglichkeit zu den üblicherweise verwendeten Interkalierungsmitteln aufweisen und dennoch kostengünstig sind.

Ein besonderer Vorteil dieser Zusätze ergibt sich in Kombination mit gemahlenem Nanoclay, da dieses als feinverteiltes Pulver einen feinen Staub bilden kann und so eine potentielle Gefahrenquelle für Explosionen darstellt. Mit dem Einsatz eines der genannten Additive oder einer beliebigen Mischung der genannten Additive kann dieses Problem deutlich reduziert oder aufgehoben werden.

Bevorzugt sind die Fettsäuren oder Fettsäurederivate, die ausgewählt sind aus Fettsäuren mit 10 bis 13 Kohlenstoffatomen. Hier sind insbesondere Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Oleinsäure, Linolsäure, Capronsäure und Rizinusöl zu nennen.

Die Fettsäuren, insbesondere die genannten Vertreter dieser Gruppe, haben den Vorteil, daß sie leicht in großen Mengen erhältlich und dabei kostengünstig sind und auf der anderen Seite einen sicheren Umgang im industriellen Großmaßstab erlauben.

Die Fettsäurederivate umfassen hydrogenierte Derivate, Alkoholderivate, Amin-derivate oder deren Mischungen.

Sie können außerdem ausgewählt sein aus der Gruppe der polymeren Fettsäuren, der Ketofettsäuren, der Fettsäurealkyloxazoline und Fettsäurealkylbisoxazoline, oder deren Mischungen.

Bei den ungesättigten Fettsäuren sind insbesondere die mono- oder polyungesättigten Hydroxyfettsäuren zu nennen.

Wenn als Additiv ein Siloxanderivat eingesetzt wird, ist dies vorzugsweise ein Oligoalkylsiloxan, Polydialkylsiloxan, Polyalkylarylsiloxan, Polydiarylsiloxan, oder eine Mischung davon, wobei die genannten Siloxanderivate besonders bevorzugt mit zumindest einer reaktiven Gruppe funktionalisiert worden sind.

5

Alternativ zu den genannten Additiven können auch solche ausgewählt aus der Gruppe der Ethylen-Propylen-Copolymere (EPM), der Ethylen-Propylen-Terpolymere (EPDM), der thermoplastischen Elastomere, der Haftvermittler, der Vernetzungsmittel oder deren Mischungen enthalten sein.

10 Als ein zu verwendender Haftvermittler sind die funktionalisierten Silane zu nennen.

EPM und/oder EPDM weisen bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht von weniger als 20.000 auf. Das Verhältnis von Ethylen zu Propylen in EPM und/oder EPDM kann von 40 : 60 bis 60 : 40 betragen.

15

Der pulverförmige Masterbatch in Form der im wesentlichen homogenen Mischung des pre-exfolierten Nanoclays in einer seiner erfindungsgemäßen Ausgestaltungen kann mit einem Polymerpulver im wesentlichen homogen vermischt sein. Das Polymerpulver soll vor allen Dingen das Zusammenbacken des Pulver-Masterbatches verhindern, wenn dieser z. B. bei erhöhter Temperatur gelagert wird. Es trägt maßgeblich zur Verbesserung der Rieselfähigkeit des fertigen Pulver-Masterbatches bei. Ein geeignetes Auswahlkriterium für das jeweils zu verwendende Polymerpulver ist im wesentlichen die Kompatibilität mit dem weiteren Einsatzzweck des Pulver-Masterbatches. Beispielfhaft Erwähnung finden sollen

20 geeignete Polymerpulver, wie Polyethylen-Ethylenvinylacetat-Copolymere (EVA), Ethylenethylacrylat-Copolymere (EEA), Ethylenmethylacrylat-Copolymere (EMA), Ethylenbutylacrylat-Copolymere (EBA), deren mit Maleinsäureanhydrid (MAH) modifizierte Derivate, Ionomere, Styrol-Elastomer-Systeme, Ether-Ester-Blockcopolymere, Polyether-Polyamid-Block-Copolymere
25 (PEBA), Mischungen von thermoplastischen Polymeren, thermoplastische Polyurethanelastomere, thermoplastischer Siliconkautschuk oder Mischungen der genannten Polymere. Als solche Mischungen sind z. B. EVA/SAN, EVA/PA11,
30

EVA/PS, und auch PVDF/EVA zu nennen. Letzteres ist als ALCRYN von DuPont im Handel erhältlich.

- Die erfindungsgemäße Aufgabe wird ebenfalls gelöst durch einen Polymer-
- 5 Masterbatch der durch Compoundierung des pulverförmigen Masterbatches in einer seiner erfindungsgemäßen Ausgestaltungen zusammen mit einem vorherbestimmten Trägerpolymer erhalten worden ist.

- Hierfür geeignete Trägerpolymere umfassen Polyethylen-Ethylvinylacetat-
- 10 Copolymere (EVA), Ethylenethylacrylat-Copolymere (EEA), Ethylenmethacrylat-Copolymere (EMA), Ethylenbutylacrylat-Copolymere (EBA), deren mit Maleinsäureanhydrid (MAH) modifizierte Derivate, Ionomere, Styrol-Elastomer-Systeme, Ether-Ester-Blockcopolymere, Polyether-Polyamid-Block-Copolymere (PEBA), Mischungen von thermoplastischen Polymeren, thermoplastische Polyurethanelastomere, thermoplastischen Siliconkautschuk oder Mischungen der ge-
- 15 nannten Polymere. Als solche Mischungen sind z. B. EVA/SAN, EVA/PA11, EVA/PS, und auch PVDF/EVA zu nennen. Letzteres ist als ALCRYN von DuPont im Handel erhältlich.

- 20 Vorteilhaft und in Hinblick auf die technische Anwendung vereinfachend ist die Tatsache, daß sich als Polymerpulver zur Bildung der im wesentlichen homogenen Mischung mit dem Pulver-Masterbatch und als Trägerpolymer zur Bildung des Polymer-Masterbatches im wesentlichen die gleichen Ausgangsmaterialien eignen. Neben einem einfacheren technischen Handling werden dadurch auch
- 25 Kompatibilitätsprobleme vermieden.

- Der Anteil des Trägerpolymers in dem Polymer-Masterbatch beträgt 10 - 90 Gew.%, vorzugsweise 40 - 70 Gew.%. Für die Anwendung des Polymer-Masterbatches hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn dieser in Granulatform
- 30 vorliegt.

Die erfindungsgemäßen Pulver-Masterbatche oder Polymer-Masterbatche, gegebenenfalls in einer der genannten Abwandlungen, können einer Vielzahl von Anwendungen als Nano-Füllstoff in Polymeren, Polymerzusammensetzungen oder allgemein Kunststoffen zugeführt werden. Dazu gehört auch, daß sie zusätzlich in
5 bereits bekannten Füllstoffsystemen eingesetzt werden, um den Gehalt an bisher üblichem Füllstoff zu reduzieren und in der Regel das Eigenschaftsprofil der so hergestellten Polymere oder Polymerzusammensetzungen zu verbessern.

Ein wichtiges Gebiet ist in diesem Fall der Einsatz in halogenfreien Flamm-
10 schutzmitteln. Als halogenfreie Füllstoffe kommen in den Flammenschutzmitteln im wesentlichen Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxihydrat (Böhmit), Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Brucit, Magnesiumcarbonat, Hydromagnesit, Huntit, Bauxit, Calciumcarbonat, Talk, Glaspulver, Melaminisocyanurate, deren Derivate und Zubereitungen, Borate, Stannate und Hydroxystannate, Phosphate oder belie-
15 bige Mischungen davon zum Einsatz. Um eine Kompatibilität zwischen dem eingesetzten halogenfreien Füllstoff und dem Polymer oder der Polymerzusammensetzung zu gewährleisten, in das diese Füllstoffe eingearbeitet werden sollen, um das halogenfreie Flammenschutzmittel zu ergeben, war es bisher im Stand der Technik erforderlich, daß die halogenfreien Füllstoffe, hier sind insbesondere Alumi-
20 nium- und Magnesiumhydroxide zu nennen, oberflächenmodifiziert wurden. Nur so konnte ein gewünschtes Maß an mechanischen und/oder elektrischen Eigenschaften ermöglicht werden. Werden nun die genannten halogenfreien Füllstoffe zusammen mit dem erfindungsgemäßen Masterbatch eingesetzt, hat sich überraschend und in vorteilhafter Weise gezeigt, daß die Notwendigkeit der bisher übli-
25 chen Oberflächenmodifizierung der halogenfreien Füllstoffe entfällt.

Zu den genannten halogenfreien Füllstoffen ist noch zu ergänzen, daß hier besonders Aluminiumhydroxid (als ATH bezeichnetes Aluminiumtrihydrat der allge-
meinen Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$) und Magnesiumhydroxid in ihren verschiedenen
30 Formen eingesetzt werden, wobei für beide Gruppen nicht nur ihre Wirksamkeit in Flammenschutzmitteln, sondern auch ihre besondere Wirksamkeit im Bereich der Verminderung der Rauchentwicklung und ihr Einsatz in halogenierten, insbeson-

dere bromierten und chlorierten Polymeren, unter anderem auch in PVC, zu nennen ist. Durch den Einsatz in Kombination mit dem erfindungsgemäßen Pulver- oder Polymer-Masterbatch kann der Anteil an halogenfreiem Füllstoff vermindert werden, ohne das Eigenschaftsprofil negativ zu beeinflussen.

5

Bei den Magnesiumhydroxiden ist sowohl die synthetische Form als auch der natürlich vorkommende Brucit gleichermaßen einsetzbar. Diese Füllstoffe werden bevorzugt auf mittlere Teilchengrößen von 1 - 12 µm, vorzugsweise auf 2 - 8 µm gemahlen. Bei Anwendungen der Füllstoffe in Kombination mit dem erfindungsgemäßen Masterbatch, bei welchem die Verarbeitungstemperatur oberhalb von 180°C liegt oder die Gebrauchstemperatur der fertigen Polymere oder Kunststoffe für einen längeren Zeitpunkt oberhalb von 150°C liegt, werden besonders gute Ergebnisse erzielt, wenn die mittlere Teilchengröße der Füllstoffe bei 2 - 8 µm liegt.

15

Zu einer ganz besonders erstaunlichen Anwendung gelangt der erfindungsgemäße Masterbatch sowohl in seiner Form als Pulver-Masterbatch, wie auch als Polymermasterbatch als Füllstoff in Polyolefinen als solchen sowie deren Mischungen („Legierungen“, auch als „Alloys“ bezeichnet), technischen Kunststoffen, wie Polyamid und Polyestern sowie deren Mischungen, Polystyrolen, Duroplasten, wie ungesättigte Polyester (UP)- und Epoxidharzsysteme.

Es hat sich gezeigt, daß die Pulver- oder Polymer-Masterbatche, als Füllstoffe in diesen Polyolefinsystemen eingesetzt, die ideale, d. h. exfolierte Verteilung und Dispersion in der Polymermatrix erreichen, was bisher bei den unpolaren Polymeren als unmöglich galt. Bisher gab es erhebliche Probleme, eine gleichmäßige Verteilung schon von sehr geringen Anteilen von z. B. 0,1 - 15 Gew.% von herkömmlich erhältlichen Nanoclays in einer solchen Polymermatrix zu erreichen, was zu einer erheblichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führte und außerdem zu einem unberechenbaren, schwankenden Verhalten in Brennbarkeitstest.

30

Alles zusammen genommen zeigte sich ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Pulver- wie Polymer-Masterbatche darin, daß sie als Kompatibilisatoren und ebenso als Krustenbildner und somit ebenso als wirksame Bestandteile von Flammenschutzmitteln eingesetzt werden können. Die Polymerzusammensetzung
5 kann zusätzlich Stabilisatoren enthalten.

Ein weiteres breites Anwendungsfeld der Pulver- oder Polymer-Masterbatche ist in ihrem Einsatz als Füllstoff in Elastomeren und Duroplasten zu sehen.

10 Ganz allgemein lassen sich die Vorteile der Pulver- oder Polymer-Masterbatche bei ihrem Einsatz in den vielfältig genannten Polymersystemen so zusammenfassen, daß durch Einsatz der Pulver- oder Polymer-Masterbatche verbesserte Oberflächeneigenschaften der Polymerzusammensetzung, wie Oberflächenglätte oder Gleichmäßigkeit ein fehlendes fettiges Aussehen an der Oberfläche und ausge-
15 zeichnete Bedruck- und Kopierfähigkeit erreicht werden. Daneben ist die Abriebfestigkeit verbessert und die Durchlässigkeitseigenschaften sowie die Friktionseigenschaften werden günstig beeinflußt. Als besonders vorteilhaft für die industrielle Verwertung ist auch die fehlende Durchlässigkeit für verschiedene gasförmige Substanzen zu nennen. Durch eine erhöhte Plastizität und Formbarkeit kann
20 die Verarbeitungsqualität z. B. im Spritzgußverfahren deutlich verbessert werden. Als weitere vorteilhafte Eigenschaften sind eine verringerte Schrumpfung, eine verbesserte Verarbeitbarkeit auf Extrudern allgemein und eine verminderte Trübung zu nennen. Bei der Blasformung konnte eine leichte Verarbeitbarkeit und insgesamt ein blasenstabilisierender Effekt beobachtet werden. In Brandtests, wie
25 B1 und UL 94 konnte eine Verminderung der Tropfenbildung sogar bei sehr geringer Beladung mit dem Nanoclay-Füllstoff in Form des Pulver- oder Polymer-Masterbatches beobachtet werden.

30 Wenn eine den erfindungsgemäßen Pulver-Masterbatch in einer seiner Ausgestaltungen enthaltende Polymerzusammensetzung hergestellt werden soll, kann dies in einfacher Weise geschehen, wie beispielhaft in Hinblick auf eine flammgeschützte Polymerzusammensetzung erläutert.

- Zunächst wird ein Nanoclay ausgewählt, pre-exfoliert und wahlweise bis zu einer gewünschten Teilchengröße fein vermahlen. Dadurch wird der pulverförmige Masterbatch erhalten, der zusätzlich noch mit einem Polymerpulver zu einer im wesentlichen homogenen Mischung verarbeitet werden kann. Um diesen mit dem
- 5 flammhemmenden, vorzugsweise auch halogenfreien Füllstoff in das Polymer zur Bildung der flammgeschützten Polymerzusammensetzung einzubringen, sind zwei verschiedene Verfahrensweisen möglich. Zum einen kann der pulverförmige Masterbatch mit dem Füllstoff gemischt und anschließend mit dem Polymer zu der flammgeschützten Polymerzusammensetzung compoundiert werden. In einer
- 10 zweiten Variante werden der pulverförmige Masterbatch und der Füllstoff voneinander getrennt zu dem Strom des geschmolzenen Polymers zudosiert, auf diese Weise dort eingebettet und so die flammgeschützte Polymerzusammensetzung gebildet.
- 15 Die Herstellung einer solchen flammgeschützten Polymerzusammensetzung ist ebenfalls auf der Basis eines Polymer-Masterbatches möglich. Dann wird das für die Polymerzusammensetzung gewünschte Polymer mit einem Polymer-Masterbatch gemäß einer seiner erfindungsgemäßen Ausgestaltungen in der Weise compoundiert, daß zunächst wieder das Nanoclay ausgewählt, pre-exfoliert und
- 20 wahlweise bis zu einer gewünschten Teilchengröße fein vermahlen wird. Dadurch wird ein pulverförmiger Masterbatch erhalten, gegebenenfalls in homogener Mischung mit einem Polymerpulver. Der so erhaltene Pulver-Masterbatch wird mit einem Trägerpolymer, das auf das Polymerpulver abgestimmt ist oder dem verwendeten Polymerpulver entspricht, compoundiert, so daß auf diese Weise ein
- 25 Polymer-Masterbatch gebildet und anschließend weiterverarbeitet wird zu der fertigen flammgeschützten Polymerzusammensetzung. Auch hier sind wieder zwei alternative Verfahrensweisen möglich. Bei der ersten Alternative wird der Polymer-Masterbatch mechanisch mit dem Polymer, in das er eingearbeitet werden soll, gemischt und anschließend mit dem flammhemmenden, vorzugsweise
- 30 halogenfreien Füllstoff zu der fertigen flammgeschützten Polymerzusammensetzung compoundiert. Bei der zweiten Variante wird der Polymer-Masterbatch zusammen mit dem Polymer, das flammgeschützt werden soll, einem ersten Einlaß

der Compoundiermaschine zugeführt und der flammhemmende Füllstoff wird zu einem späteren Zeitpunkt („downstream“) zu der aufgeschmolzenen Polymerzusammensetzung hinzugefügt oder im sogenannten „Split-feed“-Verfahren zudosiert, um so die fertige flammgeschützte Polymerzusammensetzung zu bilden.

5

- Das in bezug auf den Pulver-Masterbatch wie den Polymer-Masterbatch geschilderte Verfahren läßt sich nicht nur zur Herstellung flammgeschützter Polymerzusammensetzungen verwenden, sondern ist grundsätzlich auch für weitere vielfältige Anwendungen des Pulver-Masterbatches und des Polymer-Masterbatches, z.B. bei der Compoundierung von Polyolefinen, nutzbar. Die hervorragenden Ergebnisse bei der Compoundierung sind darauf zurückzuführen, daß durch den Pulver-Masterbatch, der auch Ausgangspunkt für den Polymer-Masterbatch ist, das eingesetzte Nanoclay bereits so behandelt ist, daß die Exfolierung der Schichten des eingesetzten Nanoclays vorbereitet und gefördert wird, bevor der eigentliche Compoundierschritt erfolgt. Dadurch wird die Compoundierung effektiver, und es werden weniger Energie- und weniger Zeitaufwand erforderlich, um den Nanoclay in dem gewünschten Polymer zu exfolieren. Daraus ergibt sich ein sehr wesentlicher Vorteil der Compoundierung unter Einsatz der vorbereiteten Masterbatche, weil dadurch die Verweilzeit des Polymers verringert wird, die Wärmevorgeschichte des Polymers auf einem Minimum gehalten und damit dem thermischen Abbau vorgebeugt und entgegengewirkt wird. Im Gegenzug wird die Farbkraft und werden die mechanischen Eigenschaften der fertigen Polymerzusammensetzung, bzw. des Compounds, deutlich verbessert, der Durchsatz erhöht und somit die Kosten der Compoundierung spürbar verringert. Als weiterer wesentlicher Vorteil des Einsatzes eines der erfindungsgemäßen Masterbatche ist zusätzlich zu nennen, daß die Gesamtbeladung des Polymers oder der Polymerzusammensetzung mit dem Nanoclay verringert werden kann. Vorzugsweise sogar auf einen Anteil von 2 Gew.-% und besonders bevorzugt auf einen Anteil unter 1 Gew.-%, ohne z.B. beim Einsatz für die Herstellung eines Flammenschutzmittels die flammhemmenden Eigenschaften zu beeinträchtigen. Verglichen damit ist bei einem herkömmlichen Beladen der Polymerzusammensetzung mit dem Nanoclay eine Gesamtbeladung zwischen 5 und 10 Gew.-% erforderlich.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30

- Diese deutlichen Verbesserungen bei der Compoundierung selbst sowie in bezug auf das Eigenschaftsprofil der compoundierten Polymere oder Polymerzusammensetzungen können dadurch erklärt werden, daß die Vorbereitung der Nanoclays in Form des Masterbatch, die der Förderung der Exfolierung bereits vor der Compoundierung dient, dazu beiträgt, daß das Nanoclay besser mit dem Polymer und den ggf. zusätzlich verwendeten halogenfreien Füllstoffen und/oder Polymeren vermischt werden kann, als während des eigentlichen Compoundierschritts.
- 5
- 10 Es hat sich gezeigt, daß z.B. bei einem Polymer oder einer Polymerzusammensetzung auf der Basis von Polypropylen mit einer Gesamtfüllstoffbeladung von 65 Gew.-% nach der Compoundierung eine Reißdehnung von mehr als 200 % (entsprechend 2m/m) und vorzugsweise von 500 % (entsprechend 5m/m) oder mehr nachgewiesen werden konnte, verglichen mit 10 % (entsprechend 0,1m/m) ohne
- 15 Einsatz der erfindungsgemäßen Masterbatche.

- Die oben genannten Verfahren zur Herstellung der flammgeschützten Polymerzusammensetzung werden ergänzt durch nachgeschaltete Verarbeitungsschritte, wie Extrudieren der erhaltenen Polymerzusammensetzung, um dadurch Kabel oder
- 20 Leitungen herzustellen. Es kann sich auch ein Spritzgußverfahren der Polymerzusammensetzung anschließen, ein Blasspritzen von Filmen, ein Rotationsschmelzen- oder gießen, um nur einige Verarbeitungsmöglichkeiten der erhaltenen Polymerzusammensetzung zu einem fertigen Produkt zu nennen.
- 25 Die unter Verwendung von Polymeren oder pulverförmigen Masterbatchen erhaltenen Polymere oder Polymerzusammensetzungen können in vorteilhafter Weise im Flammenschutzbereich als Synergisten zur Krustenbildung und als Kompatibilisatoren, aber auch allgemein als Mittel zu vielfältiger Eigenschaftsverbesserung in Polymerzusammensetzungen und als sperrschichtbildende Mittel eingesetzt werden.
- 30 Zu solchen Polymerzusammensetzungen, deren Eigenschaften spürbar verbessert werden können, zählen auch Elastomere und Duroplaste.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von ausgewählten Beispielen näher erläutert werden.

5

Beispiele

Die in den Beispielen und den Vergleichsbeispielen erhaltenen Polymerzusammensetzungen wurden den nachfolgend genannten Standarttests und - Messungen unterworfen:

- Schmelzindex (MFI) nach DIN 53 735,
- Zugfestigkeit nach DIN 53 455,
- Reißdehnung nach DIN 53 455,
- 15 Schlagfestigkeitsprüfung (a_n) nach DIN 53 453,
- Brennverhalten nach dem UL-94 Test, Underwriter Laboratories Standard.
- UTBD (untamped bulk density) bezeichnet das Schüttgewicht, unverdichtet, in kg/l.
- Als Schnellmischer wurde jeweils ein Fabrikat der Fa. M.T.I., Typ 60/2500 eingesetzt.
- 20

I. Herstellung eines Pulver-Masterbatch

25

Beispiel 1:

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

30

- 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 15“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 34 kg einer Polymerfettsäure „Pripol 1004“ der Fa. Unichema International, Emmerich, Deutschland, als Additiv über eine Zeitspanne von
- 5 ca. 30 s zudosiert.
- Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 100°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
- 10 40 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermennt, um das Zusammenbacken z. B. bei Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.
- 15 Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,65 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

20

Beispiel 2:

- 25 In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden
- 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 15“ der Firma Südchemie AG, Deutschland bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 30 24 kg einer Polymerfettsäure „Lithsolvent KU und

- 4,4 kg Polydiethylsiloxan „Lithsolvent PL“, beides von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, in der angegebenen Reihenfolge als Additiv zudosiert.
- 5 Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 90°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
- 20 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermenzt, um das Zusammenbacken z. B. bei
- 10 Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,82 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

Beispiel 2a:

- 20 In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden
- 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 5“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 25 einer Polymerfettsäure „Lithsolvent KU“ und
- 24 kg einer Polymerfettsäure „Lithsolvent KU“ und
- 4,4 kg Polydiethylsiloxan „Lithsolvent PL“, beides von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, in der angegebenen Reihenfolge als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
- 30 Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 90°C aufgeheizt und anschließend in ei-

nem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,69 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

10 Beispiel 3:

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

15	100 kg	eines Nanoclays „Nanofil 5“ der Firma Südchemie AG, Deutschland bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
	4,4 kg	Polydimethylsiloxan „Lithsolvent PK“ und
20	24,4 kg	Polydecansäure „Lithsolvent STT“, beides von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, in der angegebenen Reihenfolge als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
		Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 130°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
25		

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,65 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

30

Beispiel 4:

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

- 5
 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 948“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
 24,4 kg einer Polymerfettsäure „Lithsovent KU“ und
 10 4,4 kg Polydiethylpolysiloxan „Lithsovent PL“, beides von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, in der angegebenen Reihenfolge als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
 Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 110°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
 15
 80 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermengt, um das Zusammenbacken z. B. bei Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.
 20

- Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,73 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.
 25

Beispiel 5:

- 30 In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden
 den

- 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 5“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 24,4 kg Polylaurinsäure „Lithsolvent KTB“ und
- 5 4,4 kg Polydimethylpolysiloxan „Lithsovent PK“, beides von der Fa. Ke-Bo, Düsseldorf, Deutschland, in der angegebenen Reihenfolge als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
- 10 Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 85°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
- 40 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermengt, um das Zusammenbacken z. B. bei Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.
- 15

- 20 Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,67 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

Beispiel 6:

- 25 In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden
- 100 kg eines Nanoclays „Elementis EA 108“ der Firma Elementis USA bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 30 24,4 kg einer Polymerfettsäure „Lithsolvent KÜ“ und

- 4,4 kg Polydiethylpolysiloxan „Lithsolvent PL“, beides von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, in der angegebenen Reihenfolge als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
- 5 Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 100°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
- 80 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermengt, um das Zusammenbacken z. B. bei Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.
- 10

- Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,81 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.
- 15

Beispiel 7:

- 20 In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden
- 100 kg eines Nanoclays „SCP 30 B“ der Firma Southern Clay Products, Gonzales, Texas, USA, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 25
- 24,4 kg einer Polymerfettsäure „Lithsolvent KU“ und
- 4,4 kg Polydiethylpolysiloxan „Lithsolvent PL“, beides von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, in der angegebenen Reihenfolge als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
- 30

Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 100°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.

- 5 80 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermengt, um das Zusammenbacken z. B. bei Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.
- 10 Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,61 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

15

Beispiel 8:

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

20

100 kg eines Nanoclays „Nanofil 5“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 60°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur

24,4 kg Isostearyltitanat „Lithsolvent OF“ und

- 25 4,4 kg Polydiethylpolysiloxan „Lithsolvent PL“, beides von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, in der angegebenen Reihenfolge als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.

30

Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 65°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,56 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

5

Beispiel 9:

10 In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

	100 kg	eines Nanoclays „Nanofil 15“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
15	12,2 kg	Stearinsäure „Pristerene 4912“ von der Fa. Unichema International, Emmerich, Deutschland, als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
20		Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 78°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.

25 Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,74 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

Beispiel 10:

30

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

- 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 15“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 5 14 kg Palmitinsäure „Pristerene 4934“ von der Fa. Unichema International, Emmerich, Deutschland, und
- 6 kg einer Polymerfettsäure „Lithsolvent KU-A“ von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, als Additiv in der angegebenen Reihenfolge, über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
- 10 Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 120°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
- 50 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermengt, um das Zusammenbacken z. B. bei
- 15 Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.

- Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies
- 20 Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,80 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

25 Beispiel 11:

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

- 30 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 5“ der Firma Südchemie AG, Deutschland bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur

- 34 kg eines Polymers „EPIKOTE 1004“ der Firma Schell als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
- Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 120°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
- 5 50 kg eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermengt, um das Zusammenbacken z. B. bei Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt.
- 10
- Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,63 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.
- 15

Beispiel 12:

- 20 In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden
- 100 kg eines Nanoclays „Nanofil 15“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur
- 25 42 kg Laurinsäure „Edenor C 12/98-100“ der Fa. Henkel KG, Deutschland, als Additiv über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert.
- Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 80°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt.
- 30

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,49 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

5

Beispiel 13:

In einem handelsüblichen Schnellmischer, der explosionsgeschützt sein muß, werden

10

- | | | |
|----|--------|--|
| | 100 kg | eines Nanoclays „Nanofil 5“ der Firma Südechemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur |
| 15 | 33 kg | eines flüssigen Elastomers „Trilene 66“ der Firma Uniroyal, USA, im Mischer vorgelegt und anschließend auf 100°C bei der angegebenen Drehzahl aufgeheizt. Bei dieser Temperatur werden dann |
| | 7 kg | Isostearyltetratitanat „Lithsolvent OF“ von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert. |
| 20 | | Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 120°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt. |
| 25 | 50 kg | eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermennt, um das Zusammenbacken z. B. bei Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt. |

Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,89 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

30

Beispiel 14:

- 5 In einem handelsüblichen Schnellmischer der explosionsgeschützt sein muß, werden

- | | |
|---------|--|
| 100 kg | eines Nanoclays „Nanofil 32“ der Firma Südchemie AG, Deutschland, bei 1360 UPM (Umdrehungen pro Minute) auf eine Temperatur von ca. 45°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur |
| 24,4 kg | Isostearyltetratitanat „Lithsolvent OF“ und |
| 4,4 kg | Polydiethylsiloxan „Lithsolvent PL“, beides von der Fa. KeBo, Düsseldorf, Deutschland, als Additiv in der angegebenen Reihenfolge über eine Zeitspanne von ca. 30 s zudosiert. |
| 15 | Bei der angegebenen Drehzahl wird der Reaktionsansatz bis zur Austragstemperatur von 100°C aufgeheizt und anschließend in einem Kühlmischer auf eine Endtemperatur von etwa 30°C abgekühlt. |
| 40 kg | eines Polyolefinpulvers werden mit dem oben erhaltenen Reaktionsansatz homogen vermennt, um das Zusammenbacken z. B. bei Lagerung bei höherer Temperatur zu verhindern und in Sperrschichtsäcke abgepackt. |
| 20 | |

- 25 Der so erhaltene Pulver-Masterbatch ist ein freifließendes, nahezu staubfreies Pulver mit sehr guter Dosierbarkeit und weist eine UTBD von 0,86 kg/l auf. Aufgrund der sehr guten Dosierbarkeit ist dieser Pulver-Masterbatch für kontinuierliche Compoundieraggregate sehr geeignet.

30

II. Herstellung eines Polymer-Masterbatch

Zur Herstellung eines Polymer-Masterbatches kann prinzipiell jede in der Compoundierindustrie zur Herstellung von hochgefüllten Systemen verwendete Verarbeitungsmaschine, z.B. ein Doppelwalzwerk, Innenmischer, FCM, Einschneckenextruder, Doppelschneckenextruder, Buss Ko-Kneter oder eine vergleichbare Verarbeitungsmaschine, eingesetzt werden. Bei dem Einsatz eines Buss Ko-Kneters sollte dieser mindestens 11 L/D Verfahrenslänge aufweisen.

10

Beispiel 15:

Der aus Beispiel 2 erhaltene Pulver-Masterbatch und das im Hinblick auf das gewünschte fertige Polymer oder die Polymerzusammensetzung ausgewählte Trägerpolymer werden einem Buss Ko-Kneter oder einer vergleichbaren geeigneten Verarbeitungsmaschine zugeführt.

Im Ausführungsbeispiel werden 60 Gew.-% des gemäß Beispiel 2 erhaltenen Pulver-Masterbatches und 40 Gew.-% des Trägerpolymers eingesetzt. Als Trägerpolymer wird für die Zwecke dieses Ausführungsbeispiels EVA eingesetzt, wie es unter der Bezeichnung „Escorene Ultra UL 00119“ von Exxon-Mobil im Handel erhältlich ist.

Der Buss Ko-Kneter wird in seiner Zone 1 und 2 sowie in der Granulierschnecke (GS) auf ca. 135°C und die Düse auf ca. 145°C aufgeheizt und das Trägerpolymer in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters kontinuierlich dosiert. Die entsprechende Menge des ausgewählten Pulver-Masterbatches wird nach dem oben angegebenen Gewichtsverhältnis, z.B. mittels einer gravimetrischen Dosierwaage, in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters zugegeben. Im Verfahrensteil wird der Pulver-Masterbatch mit dem Trägerpolymer vermischt und der entstandene Polymer-Masterbatch anschließend zu einem Granulat verarbeitet, abgekühlt und abgefüllt.

Der Polymer-Masterbatch wird in Form von zylindrischem oder linsenförmigem Granulat erhalten.

5 Beispiel 16:

Der Polymer-Masterbatch gemäß Beispiel 16 wird erhalten, wie in Beispiel 15 angegeben, wobei anstelle des Pulver-Masterbatches nach Beispiel 2 hier der nach Beispiel 2a erhaltene Pulver-Masterbatch eingesetzt wird.

10

Beispiel 17:

Der Polymer-Masterbatch gemäß Beispiel 17 wird erhalten, wie in Beispiel 15 angegeben, wobei anstelle des Pulver-Masterbatches nach Beispiel 2 hier der nach Beispiel 3 erhaltene Pulver-Masterbatch eingesetzt wird.

15

Beispiel 18:

Der Polymer-Masterbatch gemäß Beispiel 18 wird erhalten, wie in Beispiel 15 angegeben, wobei anstelle des Pulver-Masterbatches nach Beispiel 2 hier der nach Beispiel 8 erhaltene Pulver-Masterbatch eingesetzt wird.

20

Beispiel 19:

Der aus Beispiel 2 erhaltene Pulver-Masterbatch und das im Hinblick auf das gewünschte fertige Polymer oder die Polymerzusammensetzung ausgewählte Trägerpolymer werden einem Buss Ko-Kneter oder einer vergleichbaren geeigneten Verarbeitungsmaschine zugeführt.

25

30

Im Ausführungsbeispiel werden 60 Gew.-% des gemäß Beispiel 2 erhaltenen Pulver-Masterbatches und 40 Gew.-% des Trägerpolymers eingesetzt. Als Trägerpolymer wird für die Zwecke dieses Ausführungsbeispiels ein EP-g-MAH eingesetzt, wie es unter der Bezeichnung „FUSABOND“ von DuPont, USA, im Handel erhältlich ist.

Der Buss Ko-Kneter wird in seiner Zone 1 und 2 sowie in der GS auf ca. 165°C und die Düse auf ca. 170°C aufgeheizt und das Trägerpolymer in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters kontinuierlich dosiert. Die entsprechende Menge des ausgewählten Pulver-Masterbatches wird nach dem oben angegebenen Gewichtsverhältnis, z. B. mittels einer gravimetrischen Dosierwaage, in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters zugegeben. Im Verfahrensteil wird der Pulver-Masterbatch mit dem Trägerpolymer vermischt und der entstandene Polymer-Masterbatch anschließend zu einem Granulat verarbeitet, abgekühlt und abgefüllt.

Der Polymer-Masterbatch wird in Form von zylindrischem oder linsenförmigem Granulat erhalten.

Beispiel 20:

20

Der aus Beispiel 2 erhaltene Pulver-Masterbatch und das im Hinblick auf das gewünschte fertige Polymer oder die Polymerzusammensetzung ausgewählte Trägerpolymer werden einem Buss Ko-Kneter oder einer vergleichbaren geeigneten Verarbeitungsmaschine zugeführt.

25

Im Ausführungsbeispiel werden 60 Gew.-% des gemäß Beispiel 2 erhaltenen Pulver-Masterbatches und 40 Gew.-% des Trägerpolymers eingesetzt. Als Trägerpolymer wird für die Zwecke dieses Ausführungsbeispiels ein PP-g-MAH eingesetzt, wie es unter der Bezeichnung „EXXELOR PO 1050“ von Exxon-Mobil im Handel erhältlich ist.

30

- Der Buss Ko-Kneter wird in seiner Zone 1 und 2 sowie in der GS auf ca. 165°C und die Düse auf ca. 175°C aufgeheizt und das Trägerpolymer in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters kontinuierlich dosiert. Die entsprechende Menge des ausgewählten Pulver-Masterbatches wird nach dem oben angegebenen Gewichtsverhältnis, z. B. mittels einer gravimetrischen Dosierwaage, in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters zugegeben. Im Verfahrensteil wird der Pulver-Masterbatch mit dem Trägerpolymer vermischt und der entstandene Polymer-Masterbatch anschließend zu einem Granulat verarbeitet, abgekühlt und abgefüllt.
- Der Polymer-Masterbatch wird in Form von zylindrischem oder linsenförmigem Granulat erhalten.

Beispiel 21:

- Der aus Beispiel 8 erhaltene Pulver-Masterbatch und das im Hinblick auf das gewünschte fertige Polymer oder die Polymerzusammensetzung ausgewählte Trägerpolymer werden einem Buss Ko-Kneter oder einer vergleichbaren geeigneten Verarbeitungsmaschine zugeführt.
- Im Ausführungsbeispiel werden 60 Gew.-% des gemäß Beispiel 2 erhaltenen Pulver-Masterbatches und 40 Gew.-% des Trägerpolymers eingesetzt. Als Trägerpolymer wird für die Zwecke dieses Ausführungsbeispiels EEA eingesetzt, wie es unter der Bezeichnung „Escor 5000“ von Exxon-Mobil im Handel erhältlich ist.
- Der Buss Ko-Kneter wird in seiner Zone 1 und 2 sowie in der GS auf ca. 125°C und die Düse auf ca. 135°C aufgeheizt und das Trägerpolymer in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters kontinuierlich dosiert. Die entsprechende Menge des ausgewählten Pulver-Masterbatches wird nach dem oben angegebenen Gewichtsverhältnis, z. B. mittels einer gravimetrischen Dosierwaage, in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters zugegeben. Im Verfahrensteil wird der Pulver-Masterbatch mit dem Trägerpolymer vermischt und der entstandene Polymer-Masterbatch anschließend zu einem Granulat verarbeitet, abgekühlt und abgefüllt.

Der Polymer-Masterbatch wird in Form von zylindrischem oder linsenförmigem Granulat erhalten.

5 Beispiel 22:

Der aus Beispiel 3 erhaltene Pulver-Masterbatch und das im Hinblick auf das gewünschte fertige Polymer oder die Polymerzusammensetzung ausgewählte Trägerpolymer werden einem Buss Ko-Kneter oder einer vergleichbaren geeigneten
10 Verarbeitungsmaschine zugeführt.

Im Ausführungsbeispiel werden 60 Gew.-% des gemäß Beispiel 3 erhaltenen Pulver-Masterbatches und 40 Gew.-% des Trägerpolymers eingesetzt. Als Trägerpolymer wird für die Zwecke dieses Ausführungsbeispiels ein Calcium-Ionomer
15 eingesetzt, wie es unter der Bezeichnung „ACLYN AC 201 A“ von Allied Signal, USA, im Handel erhältlich ist.

Der Buss Ko-Kneter wird in seiner Zone 1 und 2 sowie in der GS auf ca. 125°C und die Düse auf ca. 135°C aufgeheizt und das Trägerpolymer in den Hauptein-
20 zug des Buss Ko-Kneters kontinuierlich dosiert. Die entsprechende Menge des ausgewählten Pulver-Masterbatches wird nach dem oben angegebenen Gewichtsverhältnis, z. B. mittels einer gravimetrischen Dosierwaage, in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters zugegeben. Im Verfahrensteil wird der Pulver-Masterbatch mit dem Trägerpolymer vermischt und der entstandene Polymer-Masterbatch an-
25 schließend zu einem Granulat verarbeitet, abgekühlt und abgefüllt.

Der Polymer-Masterbatch wird in Form von zylindrischem oder linsenförmigem Granulat erhalten.

Beispiel 23:

Der aus Beispiel 8 erhaltene Pulver-Masterbatch und das im Hinblick auf das gewünschte fertige Polymer oder die Polymerzusammensetzung ausgewählte Trägerpolymer werden einem Buss Ko-Kneter oder einer vergleichbaren geeigneten Verarbeitungsmaschine zugeführt.

Im Ausführungsbeispiel werden 60 Gew.-% des gemäß Beispiel 3 erhaltenen Pulver-Masterbatches und 40 Gew.-% des Trägerpolymers eingesetzt. Als Trägerpolymer wird für die Zwecke dieses Ausführungsbeispiels ein EAAZ Polymer eingesetzt, wie es unter der Bezeichnung „Iotek 7010“ von Exxon-Mobile, USA, im Handel erhältlich ist.

Der Buss Ko-Kneter wird in seiner Zone 1 und 2 sowie in der GS auf ca. 110°C und die Düse auf ca. 125°C aufgeheizt und das Trägerpolymer in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters kontinuierlich dosiert. Die entsprechende Menge des ausgewählten Pulver-Masterbatches wird nach dem oben angegebenen Gewichtsverhältnis, z. B. mittels einer gravimetrischen Dosierwaage, in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters zugegeben. Im Verfahrensteil wird der Pulver-Masterbatch mit dem Trägerpolymer vermischt und der entstandene Polymer-Masterbatch anschließend zu einem Granulat verarbeitet, abgekühlt und abgefüllt.

Der Polymer-Masterbatch wird in Form von zylindrischem oder linsenförmigem Granulat erhalten.

25

Beispiel 24:

Der aus Beispiel 3 erhaltene Pulver-Masterbatch und das im Hinblick auf das gewünschte fertige Polymer oder die Polymerzusammensetzung ausgewählte Trägerpolymer werden einem Buss Ko-Kneter oder einer vergleichbaren geeigneten Verarbeitungsmaschine zugeführt.

30

Im Ausführungsbeispiel werden 60 Gew.-% des gemäß Beispiel 3 erhaltenen Pulver-Masterbatches und 40 Gew.-% des Trägerpolymers eingesetzt. Als Trägerpolymer wird für die Zwecke dieses Ausführungsbeispiels ein mit Maleinsäureanhydrid (MAH) modifiziertes Polypropylen eingesetzt, wie es unter der Bezeichnung „EXXELOR PO 1015“ von Exxon-Mobil, USA, im Handel erhältlich ist, und das mit 10 Gew.-% Escorene Ultra 00328, ebenfalls von Exxon-Mobil, verschnitten worden ist.

Der Buss Ko-Kneter wird in seiner Zone 1 und 2 sowie in der GS auf ca. 185°C und die Düse auf ca. 200°C aufgeheizt und das Trägerpolymer in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters kontinuierlich dosiert. Die entsprechende Menge des ausgewählten Pulver-Masterbatches wird nach dem oben angegebenen Gewichtsverhältnis, z. B. mittels einer gravimetrischen Dosierwaage, in den Haupteinzug des Buss Ko-Kneters zugegeben. Im Verfahrensteil wird der Pulver-Masterbatch mit dem Trägerpolymer vermischt und der entstandene Polymer-Masterbatch anschließend zu einem Granulat verarbeitet, abgekühlt und abgefüllt.

Der Polymer-Masterbatch wird in Form von zylindrischem oder linsenförmigem Granulat erhalten.

20

Beispiel 25:

Der aus Beispiel 5 erhaltene Pulver-Masterbatch und das im Hinblick auf das gewünschte fertige Polymer oder die Polymerzusammensetzung ausgewählte Trägerpolymer werden einem Buss Ko-Kneter oder einer vergleichbaren geeigneten Verarbeitungsmaschine zugeführt.

Im Ausführungsbeispiel werden 60 Gew.-% des gemäß Beispiel 3 erhaltenen Pulver-Masterbatches und 40 Gew.-% des Trägerpolymers eingesetzt. Als Trägerpolymer wird für die Zwecke dieses Ausführungsbeispiels Polycaprolactam eingesetzt, wie es unter der Bezeichnung „Grilamid 20 LM“ von EMS-Chemie, Schweiz, im Handel erhältlich ist.

30

- Der Buss Ko-Kneter wird in seiner Zone 1 und 2 sowie in der GS auf ca. 200°C und die Düse auf ca. 220°C aufgeheizt und das Trägerpolymer in den Hauptein-
zug des Buss Ko-Kneters kontinuierlich dosiert. Die entsprechende Menge des
5 ausgewählten Pulver-Masterbatches wird nach dem oben angegebenen Gewichts-
verhältnis, z. B. mittels einer gravimetrischen Dosierwaage, in den Hauptein-
zug des Buss Ko-Kneters zugegeben. Im Verfahrensteil wird der Pulver-Masterbatch
mit dem Trägerpolymer vermischt und der entstandene Polymer-Masterbatch an-
schließend zu einem Granulat verarbeitet, abgekühlt und abgefüllt.
10 Der Polymer-Masterbatch wird in Form von zylindrischem oder linsenförmigem
Granulat erhalten.

15 **III. Pulver- und Polymer-Masterbatch in ausgewählten Polymerzusammen-
setzungen**

- Alle prozentualen Angaben in den nachfolgenden Tabellen beziehen sich auf Ge-
wichtsprozent, soweit nichts anderes angegeben.
20

In den Tabellen werden folgende Abkürzungen verwendet:

- ATH = Aluminiumtrihydrat der allgemeinen Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$
25 PU-MB = Pulver-Masterbatch
PO-MB = Polymer-Masterbatch

Tabelle 1:

5

Beispiel	P1 [%]	P2 [%]	P3 [%]	P4 [%]
Escorene Ultra 00119	40	40	40	40
ATH 4 m ² /g	54	54	54	54
PU-MB von Bsp. 3	6			
PU-MB von Bsp. 6		6		
PU-MB von Bsp. 7			6	
PU-MB von Bsp. 9				6
Schmelzindex g/10 Min 190/10	7	3	2	3,2
Zugfestigkeit N/mm ²	10,5	9,5	11	8,2
Reißdehnung m/m	6,2	4,2	2,4	6,6

- Die nach Tabelle 1 erhaltenen Ergebnisse zeigen im Vergleich zu den in dem Vergleichsbeispiel nach Tabelle 3 erhaltenen Werten, daß bei Einsatz des erfindungsgemäßen Pulver-Masterbatches bei gleichbleibenden und z. T. sogar noch verbesserten Zugfestigkeiten eine wesentlich verbesserte Reißdehnung erhalten wurde, bei zumindest gleichbleibend guten Brandschutzeigenschaften.

15

Tabelle 2:

5

Beispiel	P5 [%]	P6 [%]	P7 [%]	P8 [%]
Escorene Ultra 00119	36	36	36	36
ATH 4m ² /g	54	54	54	54
PO-MB von Bsp. 23	10			
PO-MB von Bsp. 17		10		
PO-MB von Bsp. 19			10	
PO-MB von Bsp. 18				10
Schmelzindex g/10 Min 190/10	5	7	4	6
Zugfestigkeit N/mm ²	8	10	11	9,4
Reißdehnung m/m	6,1	4,5	3,6	7

10 In Tabelle 2 sind unter Einsatz von erfindungsgemäßen Polymer-Masterbatchen erhaltene Ergebnisse angegeben. Dabei zeigen sich im Vergleich zu den in Tabelle 1 bei Einsatz von Pulver-Masterbatchen erhaltenen Reißdehnungen mit einer Ausnahme noch einmal verbesserte Werte.

Im Hinblick auf den Vergleich zu den nach Tabelle 3 erhaltenen Werten gilt prinzipiell dasselbe, wie zu Tabelle 1 bereits ausgeführt.

15

Tabelle 3:

5

Vergleichsbeispiel	V1 [%]	V2 [%]	V3 [%]	V4 [%]
Escorene Ultra 00119	40	40	40	40
ATH 4m ² /g	60		54	54
Mg(OH) ₂ – FR 20		60		
Nanofil 15			6	
Nanofil 5				6
Schmelzindex g/10 Min 190/10	1	1	1,5	0,75
Zugfestigkeit N/mm ²	9,7	10,8	10	9,3
Reißdehnung m/m	1,4	1,2	1,5	4

Bei dem hier verwendeten Magnesiumhydroxid stellt FR 20 die Typenbezeichnung des Herstellers, der Fa. Dead Sea Bromine, Israel, dar.

Die im Vergleichsbeispiel erhaltenen Werte für den Schmelzindex und die Reißdehnung bewegen sich in bezug auf die Verarbeitbarkeit bereits im Grenzbereich. Für die Reißdehnung befinden sich die gemäß V1, V2 und V4 erhaltenen Werte unterhalb einer Norm, die bei 1,5 liegt.

15

Tabelle 4:

5

Beispiel	P9 [%]	P10 [%]	P11 [%]	P12 [%]
PP-Eltex KL 104	30	30	30	30
Mg(OH) ₂ FR 20	60	60	60	60
PO-MB von Bsp. 16	10			
PO-MB von Bsp. 18		10		
PO-MB von Bsp. 19			10	
PO-MB von Bsp. 23				10
Schmelzindex g/10 Min 230/5	5,7	8,0	6,3	12
Zugfestigkeit N/mm ²	13,8	16	14,5	11
Reißdehnung m/m	1,8	1,9	2,4	3,1
Schlagfestigkeit	50	o. Br. (60)	o. Br. (58)	o. Br. (40)

Die in bezug auf die Schlagfestigkeit in Klammern angegebenen Werte bedeuten die Schlagarbeit, welche jeweils dann bestimmt werden konnte, wenn das Material keinen Bruch (o. Br.) zeigte.

Lediglich für Beispiel P9 wurde Materialbruch festgestellt. Allerdings wurde dennoch ein guter Wert für die Schlagfestigkeit erzielt, der weit über den Werten der Vergleichsbeispiele gemäß Tabelle 5 liegt und noch eine gute Verarbeitbarkeit, auch im Gehäusebau, gewährleistet.

Tabelle 5:

5

Vergleichsbeispiel	V5 [%]	V6 [%]	V7 [%]	V8 [%]
PP-Eltex KL 104	35	35	35	35
Mg(OH) ₂ FR 20	65	59	59	59
Nanofil 948		6		
Elementis EA 108			6	
Cloisite 30 B				6
Schmelzindex g/10 Min 230/5	0,1	1,0	1,0	1,0
Zugfestigkeit N/mm ²	15	13	14	13,5
Reißdehnung m/m	0,01	0,09	0,1	0,08
Schlagfestigkeit	8	10	12	9

10 Die bei diesen Vergleichsbeispielen erzielte Schlagfestigkeit liegt weit unterhalb der z. B. im Gehäusebau erforderlichen Werte. Eine Schlagfestigkeit von 8, wie sie für Vergleichsbeispiel V5 ermittelt wurde, bedeutet ein sehr sprödes, hartes Material und ist für den Gehäusebau ungeeignet. Hier sind Schlagfestigkeiten von zumindest 30 erforderlich.

15 Da alle Materialien gemäß der Vergleichsbeispiele V5 bis V8 Materialbruch zeigten, waren hier auch keine Schlagarbeit anzugeben.

Tabelle 6:

5

Beispiel	P13 [%]	P14 [%]	P15 [%]	P16 [%]
PA6 - Ultramid B3L	45	45	45	45
Mg(OH) ₂ FR 20	45	45	45	45
PO-MB von Bsp. 22	10			
PO-MB von Bsp. 24		10		
PO-MB von Bsp. 25			10	
PO-MB von Bsp. 20				10
Schmelzindex g/10 Min 275/10				
Zugfestigkeit N/mm ²	37	43	46	50
Reißdehnung m/m	0,02	0,08	0,05	0,08
Schlagfestigkeit	16	25	14	30

- Bei technischen Polyamiden, wie hier mit PA6-Ultramid B3L verwendet, ist als
- 10 problematische Eigenschaft die Reißdehnung zu nennen. Sie liegt bei den technischen Polyamiden normalerweise nicht über 0,02, wie die Tabelle 7 mit den Vergleichsversuchen V9 – V12 anschaulich zeigt. Lediglich V10 zeigt einen um eine Größenordnung besseren Wert, weil dort zusätzlich AMEO eingesetzt worden ist.
- Die üblicherweise schlechten Werte in Bezug auf die Reißdehnung äußern sich bei
- 15 den herkömmlichen technischen Polyamiden in Spröbruch.

Tabelle 7:

5

Vergleichsbeispiel	V9 [%]	V10 [%]	V11 [%]	V12 [%]
PA6 - Ultramid B3L	45	45	45	45
Mg(OH) ₂ FR 20	55		49	49
FR 20 (+1 % AMEO)		55		
Cloisite 25 A			6	
Cloisite 30 B				6
Schmelzindex g/10 Min 275/10				
Zugfestigkeit N/mm ²	50	60	35	40
Reißdehnung m/m	0,02	0,03	0,01	0,01
Schlagfestigkeit	20	32	13	12

- Wie aus den Bemerkungen zu Tabelle 6 bereits hervorgeht, ist für das Eigenschaftsprofil dieser technischen Polyamide, wie hier für die Polymerzusammensetzung verwendet, die Reißdehnung von herausragender Bedeutung. Dabei zeigt sich, daß mit Ausnahme von P13 jede der erfindungsgemäß hergestellten Polymerzusammensetzungen eine Reißdehnung aufweist, die um zumindest drei Größenordnungen über den herkömmlich im Stand der Technik überhaupt erzielten Werten für die Reißdehnung liegt.

10

15

Tabelle 8 mit polarem (Null-) Polymer:

5

Beispiel/ Vergleichsbsp.	V13 [%]	P17 [%]	P18 [%]	P19 [%]	P20 [%]	V14 [%]	P21 [%]	P22 [%]
PE-EVA 00119	100	95	80	80	95	80	90	90
Nanofil 5		5				20		
PU-MB 2			20					
PU-MB 2a				20				
PU-MB 6					5			
PU-MB 1							10	
PU-MB 5								10
Schmelzindex g/10 Min 190/10	6	12	16	15	14	6	15	17
Zugfestigkeit N/mm ²	26	22	20	29	15	13	23	25
Reißdehnung m/m	17	14	12	17	11	8,5	15	16

Die erfindungsgemäß mit polarem (Null-) Polymer hergestellten Polymerzusam-

10 mensetzungen, die bis jetzt im Stand der Technik als nicht realisierbar galten, zei-

gen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil. Als besonders vorteilhaft hat sich ge-

zeigt, daß bei der Extrusion keine Härte entstehen und daß sich das Material über-

haupt sehr gut extrudieren läßt. Beim Formgießen wird die Schwindung geringer

und die Oberfläche deutlich besser.

15

Außerdem sind die Versuche so angelegt, daß sie ein in der Fachwelt verbreitetes Vorurteil widerlegen, nach welchem sich das Eigenschaftsprofil der Polymerzusammensetzungen bzw. der Polymercompounds linear mit höherem Anteil an Füllstoff verbessern läßt.

5

Wie Tabelle 8 zeigt, weist das Versuchspaar P21 – P22 das ausgewogenste Eigenschaftsprofil auf, mit hohen Meßwerten oder ausgewogenen Mittenwerten in bezug auf die untersuchten Eigenschaften.

10

Tabelle 9 mit unpolarem (Null-) Polymer:

Beispiel/ Vergleichsbsp.	V15 [%]	V16 [%]	P23 [%]	P24 [%]	P25 [%]	P26 [%]	P27 [%]
Riblene FL 30	100	80	80	80	95	90	90
Nanofil 5		20					
PU-MB von Bsp. 1			20		5		
PU-MB von Bsp. 3				20			
PO-MB von Bsp. 17						10	
PO-MB von Bsp. 21							10
Schmelzindex g/10 Min 190/10	4	20	45	46	42	47	40
Zugfestigkeit N/mm ²	13,5	10	12	11	11,5	12,5	11,5
Reißfestigkeit N/mm ²							
Reißdehnung m/m	9,0	0,2	1,3	1,1	6,2	3,6	2,5

15

Dieses Beispiel einer Polymerzusammensetzung bzw. eines Polymercompounds betrifft eine Folientype für die Blasfolienherstellung. Die in bezug auf Tabelle 8 bereits erwähnte Nichtlinearität der Polymer-Füllstoff-Masterbatch-Zusammensetzungen in Hinblick auf die prozentualen Anteile des Masterbatches, der grundsätzlich auch einen Füllstoff darstellt, zeigt sich auch hier deutlich. Mit Versuch P25 wurde ein sehr gutes Gesamtprofil der Eigenschaften mit ausgewogenen Meßergebnissen erzielt, das im Vergleich noch besser ist als z. B. bei den Versuchen P23, P24 mit 20 % Masterbatch.

Verglichen mit dem Vergleichsversuch V16 zeigen aber auch P23, P24 deutlich bessere Werte. Mit einer Reißdehnung von nur 0,2 ist bei dem Material gemäß dem genannten Vergleichsversuch die Folienstabilität nicht gewährleistet.

15 **Tabelle 10 mit unpolarem (Null-) Polymer:**

Beispiel	V17 [%]	V18 [%]	P28 [%]	P29 [%]	P30 [%]	P31 [%]	P32 [%]	P33 [%]
Eltex KL 104	100	95	95	95	95	80	90	90
Nanofil 5		5						
PU-MB, Bsp. 5			5			20		
PU-MB, Bsp. 8				5				
PU-MB, Bsp. 11					5			
PO-MB, Bsp. 18							10	
PO-MB, Bsp. 20								10
Schmelzindex g/10 Min 190/10	2	18	25	25	22	33	30	28
Zugfestigkeit N/mm ²	31	23	24	31,5	26	21	25	30
Reißdehnung m/m	16	10	12	15	14	1,0	3,5	2,0

In Tabelle 10 ist mit Eltex KL 104 ein Polypropylen angegeben, wie es für den Spritzguß und das Extrudieren verwendet wird. Das ausgewogenste Eigenschaftsprofil lässt sich auch mit den erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzungen bzw. Polymercompounds mit Zusammensetzungen gemäß den Versuchen P28 – P30 erreichen. Die Nichtlinearität ist daher auch hier zu beobachten.

Mit P30 wird demgegenüber ein herausragender Wert für den Schmelzindex erreicht, während die Reißdehnung hier ungünstiger ausfällt. Diese ist allerdings für die genannte Verarbeitung nicht entscheidend. Die Reißdehnung wird bei Polypropylen grundsätzlich über die Extrusion selbst eingestellt.

Grundsätzlich läßt sich feststellen, daß die unter Verwendung von Pulver- oder Polymer-Masterbatchen hergestellte Polymere, Polymerzusammensetzungen bzw. Compounds wesentliche Vorteile gegenüber den im Stand der Technik bisher bekannten, nur mit Nanoclays als Füllstoffen hergestellten Polymeren, Polymerzusammensetzungen bzw. Compounds aufweisen. Sie lassen sich besser verarbeiten, sind im wesentlichen staubfrei und zeigen ein relativ hohes Schüttgewicht (unverdichtet).

Patentansprüche

5

1. Pulverförmiger Masterbatch, der ein Nanoclay aus einem quellfähigen anorganischen Schichtmaterial aufweist, das mit einem pre-exfolierenden Additiv oder einer Additivmischung modifiziert worden ist.
- 10 2. Pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das enthaltene Nanoclay eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 1000 µm, bevorzugt 0,1 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 1 bis 15 µm und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 10 µm aufweist.
- 15 3. Pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das enthaltene Nanoclay gemahlenes Nanoclay umfaßt.
4. Pulverförmiger Masterbatch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Schichtmaterial ausgewählt ist aus natürlichen oder synthetischen Schichtsilikaten.
- 20 5. Pulverförmiger Masterbatch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv oder die Additivmischung ausgewählt ist aus der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und ihrer Salze, der Fettsäurederivate, der Polymerfettsäuren, der Siloxanderivate, oder deren Mischungen.
- 25 6. Pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäure oder Fettsäurederivate ausgewählt sind aus Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen.
- 30

- 49
7. Pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäurederivate ausgewählt sind aus hydrogenierten Derivaten, Alkoholderivaten, Aminderivaten, oder deren Mischungen.
- 5 8. Pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigten Fettsäuren die mono- oder polyungesättigten Hydroxyfettsäuren umfassen.
- 10 9. Pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäurederivate ausgewählt sind aus der Gruppe der polymeren Fettsäuren, der Ketofettsäuren, der Fettsäurealkyloxazoline und Fettsäurealkylbisoxazoline, oder deren Mischungen.
- 15 10. Pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Siloxanderivate ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Oligoalkylsiloxanen, Polydialkylsiloxanen, Polyalkylarylsiloxanen, Polydiarylsiloxanen, oder deren Mischungen.
- 20 11. Pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch mit zumindest einer reaktiven Gruppe funktionalisierte Siloxanderivate.
- 25 12. Pulverförmiger Masterbatch nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv oder die Additivmischung ausgewählt aus der Gruppe der Ethylen-Propylen-Copolymere (EPM), der Ethylen-Propylen-Terpolymere (EPDM), der thermoplastischen Elastomere, der Haftvermittler, der Vernetzungsmittel, oder deren Mischungen.
- 30 13. Pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 12, gekennzeichnet durch ein mittleres Molekulargewicht von EPM und/oder EPDM von weniger als 20.000.

14. Pulverförmiger Masterbatch nach Anspruch 12 oder 13, gekennzeichnet durch ein Verhältnis von Ethylen zu Propylen in EPM und/oder EPDM von 40 : 60 bis 60 : 40.
- 5 15. Pulverförmiger Masterbatch in Form einer im wesentlichen homogenen Mischung des pre-exfoliierten Nanoclays gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 mit einem Polymerpulver.
- 10 16. Polymer-Masterbatch, der durch Compoundierung des pulverförmigen Masterbatches gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 mit einem vorherbestimmten Trägerpolymer erhalten worden ist.
- 15 17. Polymer-Masterbatch nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das vorherbestimmte Trägerpolymer ausgewählt ist aus Polyethylen-Ethylvinylacetat-Copolymer (EVA), Ethylenethylacrylat-Copolymer (EEA), Ethylenmethylacrylat-Copolymer (EMA), Ethylenbutylacrylat-Copolymer (EBA), deren mit Maleinsäureanhydrid (MAH) modifizierten Derivaten, Ionomeren, Styrol-Elastomer-Systemen, Ether-Ester-Blockcopolymeren, Polyether-Polyamid-Block-Copolymeren (PEBA), Mischungen von thermoplastischen Polymeren, thermoplastischen Polyurethanelastomeren, thermoplastischem Siliconkautschuk, oder deren Mischungen.
- 20 18. Polymer-Masterbatch nach Anspruch 16 oder 17, gekennzeichnet durch einen Anteil des Trägerpolymers von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%.
- 25 19. Polymer-Masterbatch nach einem der Anspruch 16 bis 18 in Granulatform.
- 30 20. Verwendung des Pulver-Masterbatches nach einem der Ansprüche 1 bis 15 oder des Polymer-Masterbatches nach einem der Ansprüche 16 bis 19 als Füllstoff in Polymeren oder Polymerzusammensetzungen.

21. Verwendung des Pulver-Masterbatch nach einem der Ansprüche 1 bis 15 oder des Polymer-Masterbatch nach einem der Ansprüche 16 bis 19 in Füllstoff-Systemen für Polymere oder Polymerzusammensetzungen.
- 5
22. Verwendung nach Anspruch 21 in Kombination mit einem flammhemmenden Füllstoff.
23. Verwendung nach Anspruch 22, gekennzeichnet durch einen halogenfreien Füllstoff.
- 10
24. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der halogenfreie flammhemmende Füllstoff ausgewählt ist aus Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxihydrat (Böhmit), Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Brucit, Magnesiumcarbonat, Hydromagnesit, Huntit, Bauxit, Calciumcarbonat, Talk, Glaspulver, Melaminisocyanuraten, deren Derivaten und Zubereitungen, Boraten, Stannaten und Hydroxystannaten, Phosphaten, oder deren Mischungen.
- 15
25. Verwendung nach Anspruch 20 als Füllstoff in Polyolefinen und deren Mischungen, technischen Kunststoffen und deren Mischungen sowie Legierungen.
- 20
25. Verwendung nach Anspruch 20 oder 21 für Elastomere und Duroplaste.
- 25
26. Verwendung nach einem der Ansprüche 20 bis 25, gekennzeichnet durch einen Anteil des pre-exfolierten Nanoclays von 0,1 - 50 Gew.%, vorzugsweise 0,1 - 15 Gew.%, in dem fertigen Polymer oder der Polymerzusammensetzung.
- 30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.